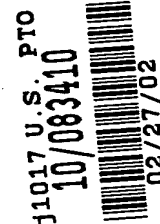


PATENT

43496

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: .  
Takuya SAEKI et al. .  
Serial No.: *not yet received* .  
Filed: *herewith* .  
For: GRAFT POLYMER COMPOSITION AND .  
ITS PRODUCTION PROCESS AND USES .



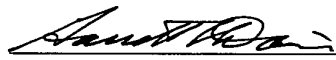
**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of Japanese Application No. 2001-063926, filed March 7, 2001, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

  
Garrett V. Davis  
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.  
1300 19<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-9076

Dated: February 27, 2002

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11017 U.S. PTO  
10/083410  
02/27/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 3月 7日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-063926

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-063926 ]

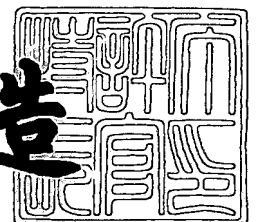
出 願 人

Applicant(s): 株式会社日本触媒

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3114018

00144US

【書類名】 特許願

【整理番号】 00144JP

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F283/06

【発明の名称】 グラフト重合体組成物、その製造方法およびその用途

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 佐伯 卓哉

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 中村 潤一

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 山口 繁

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100073461

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 006552

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト重合体組成物、その製造方法およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテル部分を含む主鎖に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分がグラフト重合されてなるグラフト重合体を 2 種以上含むグラフト重合体組成物であって、

前記 2 種以上のグラフト重合体のうちの 2 種のグラフト重合体の間で、それぞれの主鎖の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を、下記 (i) および (i i) の条件下で比較したときに、3 以上異なることを特徴とする、グラフト重合体組成物。

(i) 最も端に位置するエーテル結合部分から末端までを末端の構造単位とするとともに、それぞれの両末端の構造単位の間で炭素数に大小があるときは、大きい方の炭素数を末端の構造単位の炭素数とすること。

(i i) 末端がアルキレンオキシド由来の構造単位である場合は、末端の構造単位の炭素数は 0 とすること。

【請求項 2】

前記 2 種以上のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の両末端を構成する構造単位のうち、炭素数の最も小さい構造単位の炭素数が 5 以下である、請求項 1 に記載のグラフト重合体組成物。

【請求項 3】

酸価が 2. 0 m e q / g 以上である、請求項 1 または 2 に記載のグラフト重合体組成物。

【請求項 4】

前記 2 種以上のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の両末端を構成する構造単位のうち、炭素数の最も大きい構造単位を有するグラフト重合体が、グラフト重合体全体の 3 0 重量%以上を占めている、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のグラフト重合体組成物。

【請求項 5】

各ポリエーテル化合物の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を下記（i）および（i i）の条件下で比較したときに、3以上異なるような2種以上のポリエーテル化合物を混合物として得、

（i）最も端に位置するエーテル結合部分から末端までを末端の構造単位とするとともに、それぞれの両末端の構造単位の間で炭素数に大小があるときは、大きい方の炭素数を末端の構造単位の炭素数とすること。

（i i）末端がアルキレンオキシド由来の構造単位である場合、末端の構造単位の炭素数は0とすること。

次いで、該混合物に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分を加えて、前記2種以上のポリエーテル化合物に同時に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させる、グラフト重合体組成物の製造方法。

#### 【請求項6】

ポリエーテル化合物（a）に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させてグラフト重合体（A）を得、

他方、前記ポリエーテル化合物（a）の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を下記（i）および（i i）の条件下で比較したときに3以上異なるようなポリエーテル化合物（a'）に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させてグラフト重合体（A'）を得、

（i）最も端に位置するエーテル結合部分から末端までを末端の構造単位とするとともに、それぞれの両末端の構造単位の間で炭素数に大小があるときは、大きい方の炭素数を末端の構造単位の炭素数とすること。

（i i）末端がアルキレンオキシド由来の構造単位である場合、末端の構造単位の炭素数は0とすること。

次いで、前記グラフト重合体（A）と前記グラフト重合体（A'）とを含む重合体成分を混合する、グラフト重合体組成物の製造方法。

#### 【請求項7】

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のグラフト重合体組成物を必須成分とする、液体洗剤用ビルダー。

【請求項 8】

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のグラフト重合体組成物を必須成分とする、液体洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば液体洗剤用ビルダーとして好適なグラフト重合体組成物、その製造方法、およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、例えば、アルコール等にアルキレンオキサイドを付加させたポリエーテル化合物に、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸系単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体は、その親水性を利用して、洗剤ビルダーを始め種々の用途において汎用されている。

このようなグラフト重合体においては、前記ポリエーテル化合物を構成するアルコールの炭素数が多いと、導入されるカルボン酸量が限られ、ひいてはビルダー性能が不十分となる傾向があるため、洗剤ビルダーとして用いる場合には、炭素数が比較的少ないアルコール等にアルキレンオキサイドを付加させたポリエーテル化合物を用いて得られたグラフト重合体が好ましく用いられてきた。

【0003】

しかしながら、炭素数が比較的少ないアルコール等にアルキレンオキサイドを付加させたポリエーテル化合物を用いて得られたグラフト重合体は、液体洗剤に対する相溶性が低いため、液体洗剤には適用しにくいといった問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、良好なビルダー性能と液体洗剤に対する相溶性とを兼ね備えたグラフト重合体組成物、その製造方法、およびその用途を提供することを目

的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、グラフト重合体の主鎖の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数が一定以上異なる2種以上のグラフト重合体を混在させることにより、ビルダー性能と液体洗剤に対する相溶性との両方を満足させることができることを見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明のグラフト重合体組成物は、ポリエーテル部分を含む主鎖に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分がグラフト重合されてなるグラフト重合体を2種以上含むグラフト重合体組成物であって、前記2種以上のグラフト重合体のうちの2種のグラフト重合体の間で、それぞれの主鎖の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を、下記(i)および(ii)の条件下で比較したときに、3以上異なることを特徴とする。

【0006】

(i) 最も端に位置するエーテル結合部分から末端までを末端の構造単位とするとともに、それぞれの両末端の構造単位の間で炭素数に大小があるときは、大きい方の炭素数を末端の構造単位の炭素数とすること。

(ii) 末端がアルキレンオキシド由来の構造単位である場合は、末端の構造単位の炭素数は0とすること。

本発明の第一のグラフト重合体組成物の製造方法は、各ポリエーテル化合物の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を上記(i)および(ii)の条件下で比較したときに、3以上異なるような2種以上のポリエーテル化合物を混合物として得、次いで、該混合物に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分を加えて、前記2種以上のポリエーテル化合物に同時に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させる。

【0007】

本発明の第二のグラフト重合体組成物の製造方法は、ポリエーテル化合物(a)に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させてグラフト重合体(A)を得、他方、前記ポリエー



ル化合物 (a) の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を上記 (i) および (i i) の条件下で比較したときに 3 以上異なるようなポリエーテル化合物 (a') に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させてグラフト重合体 (A') を得、次いで、前記グラフト重合体 (A) と前記グラフト重合体 (A') とを含む重合体成分を混合する。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の液体洗剤用ビルダーは、前記本発明のグラフト重合体組成物を必須成分とするものである。

本発明の液体洗剤組成物は、前記本発明のグラフト重合体組成物を必須成分とするものである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明の実施の形態】

本発明のグラフト重合体組成物は、ポリエーテル部分を含む主鎖に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分がグラフト重合されてなるグラフト重合体を 2 種以上含むものである。そして、2 種以上のグラフト重合体のうちの 2 種のグラフト重合体の間で、それぞれの主鎖の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を、下記 (i) および (i i) の条件下で比較したときに、3 以上異なることが重要である。このように主鎖の末端に位置する構造単位を構成する炭素数が 3 以上異なる 2 種のグラフト重合体を含まない組成物では、相溶性が不十分となり、本発明の効果を発揮しえない。

## 【 0 0 1 0 】

(i) 最も端に位置するエーテル結合部分から末端までを末端の構造単位とするとともに、それぞれの両末端の構造単位の間で炭素数に大小があるときは、大きい方の炭素数を末端の構造単位の炭素数（本明細書では、単に「末端炭素数」と言うこともある）とすること。

(i i) 末端がアルキレンオキシド由来の構造単位である場合は、末端の構造単位の炭素数は 0 とすること。

なお、本発明において、各グラフト重合体の末端炭素数の比較は、例えば、グ

ラフト重合体を製造する際に用いる主鎖成分（ポリエーテル化合物）の末端の炭素数を比較することによって判断すればよい。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明においては、2種以上のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の両末端を構成する構造単位のうち、炭素数の最も小さい構造単位の炭素数が5以下であることが好ましい。これにより、分散性やキレート能を向上させることができる。

本発明において、2種以上の各グラフト重合体の比率は特に制限されないが、好ましくは、2種以上のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の両末端を構成する構造単位のうち、炭素数の最も大きい構造単位を有するグラフト重合体が、グラフト重合体全体の30重量%以上を占めているのがよい。これにより、相溶性をさらに向上させることができる。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明のグラフト重合体組成物は、酸価が2.0 meq/g以上であることが好ましい。酸価が2.0 meq/g以上であると、分散性やキレート能について優れた性能を発揮することができる。

本発明のグラフト重合体組成物の重量平均分子量は300～500,000であることが好ましい。500,000を超えると、相溶性や分散性が低下する傾向があり、一方、300未満であると、キレート能が低下する傾向がある。

本発明のグラフト重合体組成物は、前記本発明の第一の製造方法のように、複数の主鎖原料を用いて、同時に2種以上のグラフト重合体を得る方法、具体的には、各ポリエーテル化合物の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を上記(i)および(ii)の条件下で比較したときに、3以上異なるような2種以上のポリエーテル化合物を混合物として得、次いで、該混合物に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分を加えて、前記2種以上のポリエーテル化合物に同時に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させることにより、得ることができる。また、前記本発明の第二の製造方法のように、各グラフト重合体を別々に重合して得、後に混合する方法、具体的には、ポリエーテル化合物(a)に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させてグラフト重

合体 (A) を得、他方、前記ポリエーテル化合物 (a) の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を上記 (i) および (i i) の条件下で比較したときに 3 以上異なるようなポリエーテル化合物 (a') に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させてグラフト重合体 (A') を得、次いで、前記グラフト重合体 (A) と前記グラフト重合体 (A') とを含む重合体成分を混合することにより、得ることができる。

## 【 0 0 1 3 】

以下、前記第一の製造方法および第二の製造方法においてグラフト重合体を得る方法について述べる。

グラフト重合体の主鎖となるポリエーテル化合物は、例えば、被付加化合物にアルキレンオキシドを付加させて得ることができる。

前記被付加化合物としては、例えば、アルコール類、アミン類およびカルボン酸類からなる群より選ばれるものが挙げられ、前述のように、得られるポリエーテル化合物の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数が一定の炭素数の差を有するように選択されるものであれば、その種類や分子量等については、特に制限はない。

## 【 0 0 1 4 】

前記アルコール類としては、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールの炭素数 1 ~ 2 2 の 1 級脂肪族アルコール；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、クミルフェノール、キシレノール、オクチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ナフトール等の芳香族アルコール；*iso*-プロピルアルコールや *n*-パラフィンを酸化して得られるアルコール等の炭素数 3 ~ 1 8 の 2 級アルコール；*tert*-ブタノール等の 3 級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類；等を挙げることができる。

## 【 0 0 1 5 】

前記アミン類としては、具体的には、例えば、アニリン、ナフチルアミン等の

芳香族アミン類；ドデシルアミン、ステアリルアミン等の炭素数3～22のアルキルアミン類；エチレンジアミン等のアルキルジアミン類；等を挙げることができる。

前記カルボン酸類としては、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸、コハク酸、フタル酸等を挙げることができる。

前記アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシドール、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -オレフィンオキシドからなる群より選ばれる1種または2種以上を必須成分として含み、必要に応じてこれらと共重合可能な他のアルキレンオキシドをさらに含むものが挙げられる。特に、モノエチレン性不飽和単量体成分のグラフト化効率を考慮すると、アルキレンオキシドの必須成分として、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを用いることが好ましい。また、他のアルキレンオキシドとしては、例えば、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらアルキレンオキシドは前記被付加化合物に対して100モル%以上、好ましくは300モル%以上用いるのがよい。

#### 【0016】

前記被付加化合物にアルキレンオキシドを付加させてポリエーテル化合物を得る際の重合の反応形式については、特に限定はなく、例えば、1) アルカリ金属の水酸化物、アルコラート等の強アルカリや、アルキルアミン等を塩基触媒として用いるアニオン重合、2) 金属および半金属のハロゲン化物、鉱酸、酢酸等を触媒として用いるカチオン重合、3) アルミニウム、鉄、亜鉛等の金属のアルコキシド、アルカリ土類化合物、ルイス酸等を組み合わせたものを用いる配位重合、のうちのいずれでもよい。

グラフト重合体の主鎖となる前記ポリエーテル化合物は、前記重合によって得られるポリエーテルから誘導された誘導体でもよい。このような誘導体としては、例えば、ポリエーテルの末端官能基を変換した末端基変換体や、ポリエーテルと、カルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、ハロゲン基等の基を複数有

する架橋剤とを反応させて得られる架橋体等を挙げることができる。末端基変換体としては、上記ポリエーテルの少なくとも1つの末端の水酸基を、酢酸や無水酢酸等の炭素数2～22の脂肪酸およびその酸無水物、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものが好ましい。

## 【0017】

グラフト重合体の主鎖となる前記ポリエーテル化合物の数平均分子量は、100～50,000であることが好ましい。数平均分子量が100未満であると、グラフト率が低下し、未反応のポリエーテル化合物が多くなる傾向があり、一方、50,000を超えると、粘度が高くなる傾向があり、重合時に取扱いにくくなるので、いずれも好ましくない。

グラフト重合体のグラフト成分となる前記モノエチレン性不飽和単量体成分は、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むものであり、さらに必要に応じて、不飽和カルボン酸系単量体と共重合可能な他の不飽和単量体を含むものである。

## 【0018】

前記不飽和カルボン酸系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。これらの中でも、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸および無水マレイン酸から選ばれた少なくとも1種が、重合性の点から好ましい。

前記不飽和カルボン酸系単量体と共重合可能な他の不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸系単量体以外の単量体であれば、特に限定はなく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸と炭素数1～18のアルコールとのエステル化により得られるアルキル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド等のアミド基含有単量体類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；スチレン、スチレンスルホン酸等の芳香族ビニル系単量体類；マレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレ

イミド誘導体；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系単量体類；（メタ）アクロレイン等のアルデヒド基含有ビニル系単量体類；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-プロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール：ビニルピロリドン等のその他官能基含有単量体類；等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

## 【0019】

モノエチレン性不飽和単量体成分中の前記不飽和カルボン酸系単量体の割合は、特に限定はないが、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上であるのがよい。

前記ポリエーテル化合物に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させる際には、ポリエーテル化合物1重量部に対してモノエチレン性不飽和単量体成分を0.1～2.5重量部用いることが好ましい。ポリエーテル化合物1重量部に対してモノエチレン性不飽和単量体成分が0.1重量部よりも少ないと、分散性やキレート能等の性能が不十分となる傾向があり、一方、2.5重量部よりも多いと、グラフト重合中の反応系の粘度が上昇し、ゲル化する恐れがある。

## 【0020】

前記ポリエーテル化合物に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させる際には、重合開始剤として公知のラジカル開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、有機過酸化物を用いることが特に好ましい。

前記有機過酸化物としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；

1,1-ビス（tert-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシク

ロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシ) バレエート、2, 2-ビス (tert-ブチルパーオキシ) オクタン等のパーオキシケタール類；

p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ヘキシルハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、2-(4-メチルシクロヘキシル)-プロパンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (tert-ブチルパーオキシ) p-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (tert-ブチルパーオキシ) p-イソプロピルヘキシン等のジアルキルパーオキサイド類；

イソブチリルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、サクシニクアシッドパーオキサイド、m-トルイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；

ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカー

ボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジブチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイックアシッド、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジブチル-2, 5-ビス(m-トルイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシ-m-トルイルベンゾエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(tert-ブチルパーオキシ)イソフタレート、クミルパーオキシオクトエート、tert-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート等のパーオキシエステル類；

tert-ブチルパーオキシアリルカーボネート、tert-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキサイド等



のその他有機過酸化物類；

等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

#### 【0021】

前記有機過酸化物の使用量は、特に限定はないが、モノエチレン性不飽和単量体成分に対して好ましくは0.1～30重量%、さらに好ましくは0.5～20重量%である。0.1重量%未満であると、ポリエーテル化合物へのグラフト率が低下する傾向があり、一方、30重量%を超えると、有機過酸化物が高価であるため、経済上、好ましくない。有機過酸化物は、エチレン性不飽和単量体成分と同時に、かつ、予めポリエーテル化合物に混合することなく別々に、添加するのが好ましいが、予めポリエーテル化合物に添加しておくこともでき、モノエチレン性不飽和単量体成分に添加しておくこともできる。

#### 【0022】

前記ポリエーテル化合物に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させる際には、前記有機過酸化物とともに、有機過酸化物の分解触媒や還元性化合物を併用してもよい。

前記有機過酸化物の分解触媒としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム等のハロゲン化金属；酸化チタン、二酸化ケイ素等の金属酸化物；塩酸、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、硝酸等の無機酸の金属塩；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、イソラク酸、安息香酸等のカルボン酸、そのエステルおよびその金属塩；ピリジン、インドール、イミダゾール、カルバゾール等の複素環アミンおよびその誘導体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

#### 【0023】

前記還元性化合物としては、例えば、フェロセン等の有機金属化合物；ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン等の、鉄、銅、ニッケル、コバルト、マンガン等の金属イオンを発生できる無機化合物；三フッ化ホウ素エーテル付加物、過マンガン酸カリウム、過塩素酸等の無機化合物；二酸化硫黄、亜硫酸塩、硫酸エステル、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、スルホキシ酸塩、ベンゼンスルフィン酸とその置換体、パラトルエンスルフィン酸等の環状スルフィン酸の同族体等の硫黄含有化合物；オクチルメルカ

ブタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオプロピオン酸、 $\alpha$ -チオプロピオン酸ナトリウムスルホプロピルエステル、 $\alpha$ -チオプロピオン酸ナトリウムスルホエチルエステル等のメルカプト化合物；ヒドラジン、 $\beta$ -ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシルアミン等の窒素含有化合物；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレリアンアルデヒド等のアルデヒド類；アスコルビン酸等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

## 【0024】

前記ポリエーテル化合物に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させるに際しては、実質的には無溶媒で重合を行うことが好ましいが、反応系全体の20重量%以下の溶媒を使用してもよい。溶媒量が反応系全体の20重量%を超えると、モノエチレン性不飽和単量体成分のグラフト率が低下する傾向がある。反応系の粘度が高い場合は、少量の溶媒を用いる方が取扱上好ましい時もあり、溶媒は添加後、留去してもしてもよい。

前記溶媒としては、特に限定はないが、使用される単量体の溶媒への連鎖移動定数が可能な限り小さいものや、常圧下で反応に用いることができる沸点80℃以上のもの等が好ましい。このような溶媒としては、例えば、*i*so-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等のジエーテル類；酢酸、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル等の酢酸系化合物；等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。上記アルコール類およびジエーテル類中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。

## 【0025】

前記グラフト重合の際の温度は、特に限定されるものではないが、80℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは90～160℃である。80℃未満の温度では、グラフト重合が進行しにくく、モノエチレン性不飽和単量体成分のグラフト率が低下する傾向がある。一方、160℃を超える温度では、ポリエーテル化合物および得られるグラフト重合体の熱分解が起こるおそれがある。

前記ポリエーテル化合物に前記モノエチレン性不飽和単量体成分をグラフト重合させる際には、前記ポリエーテル化合物は、その一部または全量を初期に仕込むことが好ましい。例えば、モノエチレン性不飽和単量体成分として、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも1つの単量体(X)と、(メタ)アクリル酸とを併用して、ポリエーテル化合物にグラフト重合する場合、単量体(X)のうちの半量以上を予めポリエーテル化合物に混合し、80℃以上に加熱した後、加熱した混合物に残部のモノエチレン性不飽和単量体成分および必要に応じて後述する有機過酸化物を別々に添加して、グラフト重合することが好ましい。この方法により、得られるグラフト重合体の分子量を容易に調整できるようになる。

#### 【0026】

本発明において、各グラフト重合体の重量平均分子量は、300～500,000の範囲であることが好ましい。500,000を超えると、相溶性や分散性が低下する傾向があり、一方、300未満であると、キレート能が低下する傾向がある。

本発明の液体洗剤用ビルダーは、前述の本発明のグラフト重合体組成物を必須成分とするものである。具体的には、本発明の液体洗剤用ビルダーは、前述のグラフト重合体組成物のみからなっているてもよいし、他の公知の洗剤用ビルダーをも含んでいてもよい。

#### 【0027】

前記他の洗剤用ビルダーとしては、特に限定されないが、例えば、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、パウ硝、炭酸ナトリウム、ニトリロトリ酢酸ナトリウム、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウムやカリウム、ゼオライト、多糖類のカルボキシル誘導体、(メタ)アクリル酸(

共) 重合体塩、フマル酸 (共) 重合体塩等の水溶性重合体等が挙げられる。なお、これら他の洗剤ビルダーの配合割合は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定すればよい。

本発明の液体洗剤用ビルダーは、界面活性剤との相溶性に優れ、高濃縮の液体洗剤組成物とできることから、液体洗剤用として好適である。界面活性剤との相溶性に優れることにより、液体洗剤組成物としたときの透明性が良好となり、濁りが原因として起こる液体洗剤の分離の問題を防ぐことができる。しかも、相溶性が優れることによって、高濃縮の液体洗剤組成物とすることができ、液体洗剤の洗剤能力の向上にもつながる。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明の液体洗剤用ビルダーは、本発明のグラフト重合体組成物を含んでなることにより、優れたクレイ分散性を発揮することができる。好ましくは、クレイ分散性 (炭酸カルシウム 5 0 p p m) が 0. 3 以上であり、より好ましくは 0. 5 以上、さらに好ましくは 0. 7 以上、特に好ましくは 0. 9 以上である。クレイ分散性 (炭酸カルシウム 5 0 p p m) が 0. 3 未満の場合は、液体洗剤用ビルダーとして用いた場合、特に、泥汚れに対する洗浄力アップの効果が小さくなるため好ましくない。

本発明の液体洗剤組成物は、前述の本発明のグラフト重合体組成物を必須成分とするものである。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明の液体洗剤組成物に含まれる本発明のグラフト重合体組成物の配合割合は、通常、0. 1 ~ 6 0 重量%であり、好ましくは 1 ~ 3 0 重量%である。本発明のグラフト重合体組成物の配合割合が 0. 1 重量%未満であると、十分な洗剤性能を発揮できなくなる。一方、6 0 重量%を超えると、経済性が低下する。

本発明の液体洗剤組成物は、通常、前述の本発明のグラフト重合体組成物のほかに、洗剤用の界面活性剤をも含有する。界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を使用することができる。

#### 【 0 0 3 0 】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。

#### 【 0 0 3 1 】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、第4アンモニウム塩等を挙げることができる。

両性界面活性剤の具体例としては、カルボキシル型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができる。

前記界面活性剤の配合割合は、通常、液体洗剤組成物中、10～60重量%であり、好ましくは15～50重量%であるのがよい。界面活性剤の配合割合が10重量%未満であると、十分な洗剤性能を発揮できなくなり、一方、60重量%を超えると、経済性が低下する。

#### 【 0 0 3 2 】

本発明の液体洗剤組成物には、さらに、洗剤に慣用されている種々の添加剤を加えることができる。具体的には、例えば、汚染物質の再沈着を防止するためのカルボキシメチルセルロースナトリウム、ベンゾトリアゾールやエチレン-チオ尿素等によごれ抑制剤、pH調節のためのアルカリ性物質、香料、蛍光剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、漂白剤、酵素、染料、溶媒等が挙げられる。なお、これら添加剤の配合割合は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定すればよい。

本発明の液体洗剤組成物は、グラフト重合体組成物と界面活性剤との相溶性に

優れるので、透明性が良好となり、濁りが原因として起こる液体洗剤の分離の問題を防ぐことができる。しかも、相溶性が優れることによって、高濃縮として使用することができるので、液体洗剤の洗剤能力の向上にもつながる。

## 【0033】

相溶性が優れていることを示す尺度の一つとしては、濁度計を用いて測定した濁度 (Turbidity、カオリン濁度) が有用であり、本発明の液体洗剤組成物の 25℃における濁度値は、好ましくは 200 mg/l 以下、より好ましくは 100 mg/l 以下、さらに好ましくは 50 mg/l 以下である。

## 【0034】

## 【実施例】

以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

得られたグラフト重合体 (組成物) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記の条件で測定した。

装置：日立 (株) 製 L-7000 シリーズ

検出器：RI

カラム：SHODEX 社製 SB-G、SB-804、SB-803、SB-802.5

カラム温度：40℃

検量線：創和科学株式会社製 POLYACRYLIC ACID STANDARD

GPC ソフト：日本分光社製 BORWIN

溶離液：0.1 M リン酸バッファー / アセトニトリル = 9 / 1 (重量比)

pH = 8.0

また、得られたグラフト重合体 (組成物) の酸価は、0.1 N-NaOH 水溶液を用いた滴定により算出した。

## 【0035】

## &lt;実施例 1&gt;

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた 300 ml セパラルフラスコに、炭素数 12 のアルキルアルコールにエチレンオキサ이드を 7 モル付加させたポリエチレングリコール (以下、「LC-7」と称す) 102.4

g、メタノールにエチレンオキシドを10モル付加したポリエチレングリコール(以下、「PM-10」と称す)25.6g、無水マレイン酸18.9g、および純水0.7gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら130℃まで昇温した。130℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液32.5gを180分かけて、ジ-tert-ブチルパーオキシド(以下、「PBD」と称す)4.39gを120分かけて、それぞれ滴下した。滴下後、同温度(130±3℃)で90分熟成し重合を完結させた。得られた重合体組成物の重量平均分子量は6,600であり、酸価は3.59meq/gであった。なお、得られた重合体組成物に含まれる2種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、12と1であり、その差は11であった。

【0036】

#### <実施例2>

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300mlセパラブルフラスコに、「LC-7」89.6g、「PM-10」38.4g、および無水マレイン酸29.5gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら130℃まで昇温した。130℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液50.5gを180分かけて、「PBD」6.8gを120分かけて、それぞれ滴下した。滴下後、同温度(130±3℃)で90分熟成し重合を完結させた。得られた重合体組成物の重量平均分子量は8,000であり、酸価は4.33meq/gであった。なお、得られた重合体組成物に含まれる2種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、12と1であり、その差は11であった。

【0037】

#### <実施例3>

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300mlセパラブルフラスコに、n-ヘキシルアルコールにエチレンオキシドを20モル付加したポリエチレングリコール(以下、「HEX-20」と称す)84g、「PM-10」56g、無水マレイン酸20.7g、および純水0.4gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら130℃まで昇温した。130℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液35.5gと「PBD」4.1gとをそれぞれ15

0分かけて滴下した。滴下後、同温度 ( $130 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) で90分間熟成し重合を完結させた。得られた重合体組成物の重量平均分子量は9,100であり、酸価は  $3.25 \text{ meq/g}$  であった。なお、得られた重合体組成物に含まれる2種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、6と1であり、その差は5であった。

## 【0038】

## &lt;実施例4&gt;

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた500mlセパラブルフラスコに、炭素数12のアルキルアルコールにエチレンオキシドを3モル付加させたポリエチレングリコール (以下、「LC-3」と称す) 130g、「PM-10」130g、無水マレイン酸59.8g、および純水1.1gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら  $130^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。  $130^{\circ}\text{C}$  になった時点で、100%のアクリル酸溶液102.5gを150分かけて、「PBD」13.9gを180分かけて、それぞれ滴下した。滴下後、同温度 ( $130 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) で90分熟成し重合を完結させた。得られた重合体組成物の重量平均分子量は15,600であり、酸価は  $4.91 \text{ meq/g}$  であった。なお、得られた重合体組成物に含まれる2種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、12と1であり、その差は11であった。

## 【0039】

## &lt;比較例1&gt;

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300mlセパラブルフラスコに、「PM-10」200g、無水マレイン酸29.6g、および純水1.1gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら  $120^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。  $120^{\circ}\text{C}$  になった時点で、100%のアクリル酸溶液50.7gとtert-ブチルパーオキシベンゾエート (以下、「PBZ」と称す) 5.1gとをそれぞれ150分かけて滴下した。滴下後、同温度 ( $120 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) で2時間熟成し重合を完結させた。得られた重合体の重量平均分子量は8,300であり、酸価は  $2.95 \text{ meq/g}$  であった。なお、得られた重合体の主鎖の末端炭素数は、1であった。



## 【0040】

## &lt;比較例2&gt;

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300mlセパ  
ブルフラスコに、フェノールにエチレンオキサイドを30モル付加したポリエチ  
レングリコール（以下、「PH-30」と称す）200g、およびマレイン酸7  
．6gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら135℃まで昇温した。1  
35℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液42．4gと「PBD」3．  
0gとをそれぞれ150分かけて滴下した。滴下後、同温度（135±3℃）で  
2時間熟成し重合を完結させた。得られた重合体の重量平均分子量は6,800  
であり、酸価は3．04meq/gであった。なお、得られた重合体の主鎖の末  
端炭素数は、6であった。

## 【0041】

## &lt;比較例3&gt;

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた1000mlセパ  
ラブルフラスコに、「LC-7」300g、無水マレイン酸131．2g、およ  
び純水2．4gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら130℃まで昇温  
した。130℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液144．7gとPB  
D15．0gとをそれぞれ120分かけて滴下しようとしたが、滴下開始約11  
0分後、反応液粘度が上がり攪拌不能となったため反応を終了した。得られた重  
合体は水に溶けないゲル化物であった。

## 【0042】

## &lt;比較例4&gt;

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300mlセパ  
ブルフラスコに、「PM-10」60g、エタノールにエチレンオキサイドを2  
5モル付加したポリエチレングリコール（以下、「EM-25」と称す）140  
g、マレイン酸35g、および純水1．5gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪  
拌しながら130℃まで昇温した。130℃になった時点で、100%のアクリ  
ル酸溶液50．7gと「PBZ」5．1gとをそれぞれ150分かけて滴下した  
。滴下後、同温度（130±3℃）で120分熟成し重合を完結させた。得られ

た重合体組成物の重量平均分子量は 6, 500 であり、酸価は 3. 14 meq / g であった。なお、得られた重合体組成物に含まれる 2 種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、2 と 1 であり、その差は 1 であった。

【0043】

#### <実施例 5>

比較例 1 で得られた重合体と、比較例 2 で得られた重合体を、重量比 7 / 3 で混合し、重合体組成物を得た。得られた重合体組成物の重量平均分子量は 7, 100 であり、酸価は 3. 03 meq / g であった。なお、得られた重合体組成物に含まれる 2 種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、6 と 1 であり、その差は 5 であった。

#### <実施例 6>

比較例 1 で得られた重合体と、比較例 2 で得られた重合体を、重量比 5 / 5 で混合し、重合体組成物を得た。得られた重合体組成物の重量平均分子量は 7, 600 であり、酸価は 3. 07 meq / g であった。なお、得られた重合体組成物に含まれる 2 種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、6 と 1 であり、その差は 5 であった。

【0044】

#### <実施例 7>

比較例 1 で得られた重合体と、比較例 2 で得られた重合体を、重量比 3 / 7 で混合し、重合体組成物を得た。得られた重合体組成物の重量平均分子量は 7, 000 であり、酸価は 3. 01 meq / g であった。なお、得られた重合体組成物に含まれる 2 種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、6 と 1 であり、その差は 5 であった。

#### <実施例 8>

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた 300 ml セパラルフラスコに、「PM-10」120 g、無水マレイン酸 62. 6 g、および純水 1. 2 g を仕込み、約 1 時間窒素置換後、攪拌しながら 130℃まで昇温した。130℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液 46 g と「PBZ」7. 8 g とをそれぞれ 160 分かけて滴下した。滴下後、同温度 (130±3℃)

で2時間熟成し重合を完結させ、重合体Aを得た。

【0045】

別に、攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300mlセパラブルフラスコに、「LC-7」128g、およびマレイン酸22.4gを仕込み、約1時間窒素置換後、攪拌しながら130℃まで昇温した。130℃になった時点で、100%のアクリル酸溶液32.5gと「PBD」4.39gとをそれぞれ150分かけて滴下した。滴下後、同温度(130±3℃)で2時間熟成し重合を完結させ、重合体Bを得た。

得られた重合体Aと重合体Bを重量比8/2で混合して、重合体組成物を得た。得られた重合体組成物の重量平均分子量は7,000であり、酸価は6.66 meq/gであった。なお、得られた重合体組成物に含まれる2種のグラフト重合体のそれぞれの主鎖の末端炭素数は、12と1であり、その差は11であった。

【0046】

上記実施例で得られた本発明の重合体組成物、および比較例で得られた重合体について、下記の評価を行なった。

＜カルシウムイオン捕捉能＞

検量線用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム二水和物を用いて、0.01mol/L、0.001mol/L、0.0001mol/Lの水溶液を各50g調製し、4.8%NaOH水溶液でpH9~11の範囲に調整し、さらに4mol/Lの塩化カリウム水溶液(以下、4M-KCl水溶液と略す)を1ml添加し、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌し、検量線用サンプル液を作製した。また、試験用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム二水和物を用いて、0.001mol/Lの水溶液を調製した。

【0047】

次いで、100mlビーカーに試験サンプル(重合体もしくは重合体組成物)を固形分換算で10mg秤量し、試験用カルシウムイオン標準液50gを添加し、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した。さらに、4.8%NaOH水溶液でpH9~11の範囲に調整し、さらに4M-KCl水溶液を1ml添加

し、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌し、試験用サンプル液を作製した。

作製した検量線用サンプル液、試験用サンプル液を、滴定装置（平沼産業（株）製「COMTITE-550」）を用いて、カルシウムイオン電極（オリオン社製「93-20」）、比較電極（オリオン社製「90-01」）によりカルシウムイオン量の測定を行なった。そして、検量線用サンプル液および試験用サンプル液の測定値より、サンプルが捕捉したカルシウムイオン量を計算により求め、重合体（もしくは重合体組成物）固形分 1 g あたりのカルシウムイオン捕捉量を炭酸カルシウム換算の mg 数で表し、この値によりカルシウムイオン捕捉能を評価した。結果を表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

	カルシウムイオン捕捉能値
実施例 1	85
実施例 2	113
実施例 3	80
実施例 4	120
実施例 5	68
実施例 6	67
実施例 7	66
実施例 8	118
比較例 1	63
比較例 2	65
比較例 4	72

【0049】

<クレイ分散能>

グリシン 67.56 g、塩化ナトリウム 52.6 g、NaOH 2.4 g に、純

水を加えて600gにし、バッファー（1）を調製した。このバッファー（1）60gに塩化カルシウム二水和物0.0817gを加え、さらに純水を加えて1000gにし、バッファー（2）を調製した。次いで、試験サンプル（重合体もしくは重合体組成物）の0.1重量%水溶液（固形分重量換算）4gに、バッファー（2）を36g加え、攪拌し分散液とした。

試験管（マルエム社製、リム付き試験管、目安入り30ml：直径18mm×高さ180mm）に、クレー（社団法人日本粉体工業技術協会製、JIS試験用粉体1、11種（Lot. No. P0011001））0.3gを入れた後、分散液30gを加え、密封した。そして、該試験管を振り、クレーを均一に分散させた。その後、試験管を直射日光の当たらないところに20時間静置し、20時間後、分散液の上澄みを5cc取り、UV分光器（島津製作所製、UV-1200；1cmセル、波長380nm）で吸光度（A）を測定した。別に、ポリアクリル酸ナトリウム（日本触媒（株）製「DL-40S」重量平均分子量7,000）についても同様にして吸光度（B）を測定し、下記式により分散能値を算出した。

【0050】

分散能値＝吸光度（A）／吸光度（B）

結果を表2に示す。

【0051】

【表 2】

	クレイ分散能値
実施例 1	0 . 8 1 5
実施例 2	0 . 8 8 8
実施例 3	0 . 7 3 9
実施例 4	0 . 7 1 9
実施例 8	0 . 8 7 2
比較例 1	0 . 7 0 1
比較例 2	0 . 3 5 6
比較例 4	0 . 4 6 2

【0052】

## ＜再汚染防止能＞

試験サンプル（重合体もしくは重合体組成物）を 3 5 p p m（固形分換算）含む洗剤水溶液 1 L を、下記の洗剤配合で、界面活性剤（SFT-70H、ネオレックス F-65、ユタミン 86W）濃度が 3 5 0 p p m になるように調製した。

SFT-70H（日本触媒（株）製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル）；40 g

ネオレックス F-65（花王（株）製、トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）；7.7 g  
（有効成分 5 g）

ユタミン 86W（花王（株）製、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド）；17.9 g  
（有効成分 5 g）

ジエタノールアミン；5 g

エタノール；5 g

プロピレングリコール；5 g

水（硬度 3° DH（53.6 p p m 炭酸カルシウム換算））；19.4 g

この洗剤水溶液 1 L に、クレイ（試験用ダスト 11 種：関東ローム、超微粒（日本粉体工業技術協会））と、白布（JIS-L0803、綿布（金巾 3 号））を 5 c m × 5 c m に裁断したもの 8 枚を加え、ターゴトメータにて、水温 2 5℃

で、洗浄（洗浄時間 10 分（ターボメータ 100 r p m））・濯ぎ（濯ぎ時間 2 分（ターボメータ 100 r p m））を 3 回繰り返し行なった。

【0053】

洗浄前の白布（原布）（A）8 枚、および洗浄・濯ぎ後の汚染布（B）8 枚の反射率（ハンター白色度）を色差計（日本電色工業（株）製「SE2000」）にてそれぞれ測定し、各平均値を用いて次式によって再汚染防止率を求めた。

再汚染防止率（％）＝（汚染布（B）の反射率／白布（A）の反射率）×100

なお、比較として、試験サンプル（重合体もしくは重合体組成物）無添加の場合についても同様の試験を行なった。結果を表 3 に示す。

【0054】

【表 3】

	再汚染防止率（％）
実施例 2	77.7
実施例 3	73.9
実施例 4	77.4
実施例 6	75.2
比較例 1	73.3
比較例 2	75.2
無添加	67.7

【0055】

#### <洗浄力>

試験サンプル（重合体もしくは重合体組成物）を 35 p p m（固形分換算）含む洗剤水溶液 500 m l を、下記の洗剤配合で、界面活性剤（SFT-70H、ネパレックス F-65、ユタミ 86W）濃度が 350 p p m になるように調製した。

SFT-70H（日本触媒（株）製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル）；40 g

ネパレックス F-65（花王（株）製、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）；7.7 g

（有効成分 5 g）

コタミン86W（花王（株）製，ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド） ; 17.9 g  
(有効成分 5 g)

ジエタノールアミン ; 5 g

エタノール ; 5 g

プロピレングリコール ; 5 g

水（硬度 3° DH（53.6 ppm炭酸カルシウム換算） ; 19.4 g

この洗剤水溶液 500 ml に、湿式人工汚染布（（財）洗濯科学協会製）5枚を加え、ターゲットメータにて、水温 25℃ で、洗浄（洗浄時間 10 分（ターゲットメータ 100 rpm））・濯ぎ（濯ぎ時間 2 分（ターゲットメータ 100 rpm））を行なった。

# 【0056】

洗浄前の汚染布（a）5枚、および洗浄・濯ぎ後の汚染布（b）5枚の反射率（ハンター白色度）を色差計（日本電色工業（株）製「SE2000」）にてそれぞれ測定し、得られた各平均値と、同様にして測定した白布（JIS-L0803、綿布（金巾3号））（a'）の反射率とを用いて、次式によって洗浄率を求めた。

$$\text{洗浄率 (\%)} = \left[ \left( \text{洗浄後の汚染布 (b) の反射率} - \text{洗浄前の汚染布 (a) の反射率} \right) / \left( \text{白布 (a') の反射率} - \text{洗浄前の汚染布 (a) の反射率} \right) \right] \times 100$$

なお、比較として、試験サンプル（重合体もしくは重合体組成物）無添加の場合についても同様の試験を行なった。結果を表4に示す。

# 【0057】



【表 4】

	洗 浄 率 ( % )
実施例 2	4 2 . 8
実施例 3	4 2 . 7
実施例 4	5 2 . 2
実施例 6	4 5 . 2
比較例 1	4 2 . 4
比較例 2	4 5 . 0
無添加	3 8 . 6

【 0 0 5 8 】

## ＜液体洗剤への相溶性＞

試験サンプル（重合体もしくは重合体組成物）を含む洗剤組成物を下記の配合で調製した。

SFT-70H（日本触媒（株）製，ポリオキシエチレンアルキルエーテル）	； 4 0 g
ネオレックス F-65（花王（株）製，ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）	； 7 . 7 g
	（有効成分 5 g）
ユータミン86W（花王（株）製，ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド）	； 1 7 . 9 g
	（有効成分 5 g）
ジエタノールアミン	； 5 g
エタノール	； 5 g
プロピレングリコール	； 5 g
試験サンプル（固形分換算）	； 1 . 5 g
イオン交換水	； バランス＊

＊イオン交換水の量は、試験サンプルの量を実際の使用量として、上記全合計が 1 0 0 g となるように適宜調整する。

【 0 0 5 9 】

各成分が均一になる様に充分に攪拌し、25℃での濁度値を、濁度計（日本電

色（株）製「NDH2000」）を用い、Turbidity（カオリン濁度mg/l）で測定した。なお、比較として、ポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量7,000、日本触媒（株）製「DL-40S」）を用いて同様の試験を行なった。結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

	濁度値（mg/L）
実施例 1	1
実施例 2	1
実施例 3	1
実施例 4	2
実施例 5	85
実施例 6	20
実施例 7	4
比較例 1	928
比較例 4	942
PSA※	907

※ ポリアクリル酸ナトリウム

【0061】

## 【発明の効果】

本発明によれば、良好なビルダー性能と液体洗剤に対する相溶性とを兼ね備えたグラフト重合体組成物、その製造方法、およびこれを用いた液体洗剤用ビルダーと液体洗剤組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好なビルダー性能と液体洗剤に対する相溶性とを兼ね備えたグラフト重合体組成物、その製造方法、およびその用途を提供する。

【解決手段】 グラフト重合体組成物は、ポリエーテル部分を含む主鎖に不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含むモノエチレン性不飽和単量体成分がグラフト重合されてなるグラフト重合体を2種以上含むグラフト重合体組成物であって、前記2種以上のグラフト重合体のうちの2種のグラフト重合体の間で、それぞれの主鎖の両末端に位置する構造単位を構成する炭素数を、一定の条件下で比較したときに、3以上異なることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒